

COATED STEEL SHEET EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

Publication number: JP2002275642

Publication date: 2002-09-25

Inventor: YAMAMOTO MASATO; HARUTA YASUHIKO; AKUI JUN; ISOZAKI OSAMU

Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- international: *B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/07; C23C22/36; C23C28/00; C09D185/00; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/05; C23C28/00; C09D185/00; (IPC1-7): C23C22/07; B05D1/36; B05D7/14; B32B15/08; C09D5/00; C09D5/08; C09D185/00; C09D201/00; C23C22/36; C23C28/00*

- European:

Application number: JP20010074919 20010315

Priority number(s): JP20010074919 20010315

Report a data error here

Abstract of JP2002275642

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a coated steel sheet which is subjected to rust preventive treatment with a chrome-free substrate treating agent to take place of chromic acid treatment and phosphate treatment and has excellent corrosion resistance. **SOLUTION:** This coated steel sheet having the excellent corrosion resistance is obtained by forming a film consisting of the substrate treating agent containing (A) an aqueous liquid containing at least one kind of a titanium compound selected from a hydrolyzable titanium compound, a low condensate of the hydrolyzable titanium compound, titanium hydroxide and a low condensate of the titanium hydroxide (B) at least one kind of a compound selected from a phosphoric acid-base compound, metal hydrofluoric acid and a metallic hydrofluorate and (C) an aqueous organic high-molecular compound stable at a pH ≤ 7 on the surface of a substrate metallic material and forming a finish coating film through or without through a primer coating film on the surface treated film.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 3

【添付書類】

16 

刊行物 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-275642
(P2002-275642A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーコード* (参考)
C 2 3 C 22/07		C 2 3 C 22/07	4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/38		B 0 5 D 1/38	Z 4 F 1 0 0
	7/14		J 4 J 0 3 8
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G 4 K 0 2 6
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z 4 K 0 4 4
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全16頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-74919 (P2001-74919)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000001408

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 山本 真人

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 春田 泰彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 阿久井 潤

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた塗装鋼板

(57) 【要約】

【課題】 クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した耐食性に優れた塗装鋼板を提供すること。

【解決手段】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗装鋼板。

特開 2002-275642

2

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されてなる耐食性に優れた塗装鋼板。

【請求項2】 水性液(A)が、酸化チタンゾルの存在下で、加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(A-1)であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項3】 水性液(A)が、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造されたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の塗装鋼板。

【請求項4】 加水分解性チタン化合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項5】 加水分解性チタン化合物低縮合物が、加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーの低縮合物であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項6】 加水分解性チタン化合物が、一般式T1(OR)_n (式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1〜5のアルキル基を示す)であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項7】 上記低縮合物が、縮合度2〜30であることを特徴とする請求項1、2又は5に記載の塗装鋼板。

【請求項8】 チタン化合物と過酸化水素水との混合割合が、チタン化合物10重量部に対して過酸化水素が0.1〜100重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項9】 化合物(B)が、リン酸、メタリン酸、縮合リン酸、縮合メタリン酸、リン酸塩、メタリン酸塩、縮合リン酸塩、縮合メタリン酸塩、ジルコニウム弗化水素酸、チタン弗化水素酸、珪弗化水素酸、ジルコニウム弗化塩、チタン弗化塩、珪弗化塩から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項10】 化合物(B)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して1〜400重量部であることを特徴とする請求項1又は9に記載の塗装鋼板。

【請求項11】 水性有機高分子化合物(C)が、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアルキレングリコール系樹脂、オレフィンカーボン酸系樹脂の少なくとも1種の樹脂から選ばれる水性有機高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の塗装鋼板。

【請求項12】 水性有機高分子化合物(C)の配合割合が、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して10〜2,000重量部であることを特徴とする請求項1又は11に記載の塗装鋼板。

【請求項13】 下地処理剤が、PH1〜7の水性液であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項に記載の塗装鋼板。

【請求項14】 下地金属材料の表面に、(A)加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、(B)リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び(C)PH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することを特徴とする下地処理剤を乾燥膜厚が0.001〜10μmとなるように塗布、乾燥させた後、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成させる耐食性に優れた塗装鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗装鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 従来、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板、アルミニウム鋼板等の金属基材への表面処理として、クロム酸塩処理及びリン酸亜鉛処理が一般に行われているが、クロムの毒性が問題になっている。クロム酸塩処理は、処理工程でのクロム酸塩ヒュームの揮散の問題、排水処理設備に多大の費用を要すること、さらには化成処理液からのクロム酸の溶出による問題などがある。また6価クロム化合物は、IARC(International Agency for Research on Cancer Review)を初めとして多くの公的機関が人体に対する発癌性物質に指定しており極めて有害な物質である。

【0003】 またリン酸亜鉛処理では、リン酸亜鉛処理後、通常、クロム酸によるリン酸処理を行うためクロム処理の問題があるとともに、リン酸亜鉛処理剤中の反応促進剤、金属イオンなどの排水処理、被処理金属からの金属イオンの溶出によるスラッジ処理の問題がある。

【0004】 クロム酸塩処理やリン酸亜鉛処理以外の処理方法としては、(1)重クロム酸アルミニウムを含有する

(3)

特開 2002-275642

3

水溶液で処理した後、150～550℃の温度で加熱する表面処理方法（特開昭53-28857号公報参照）、（2）タンニン酸を含有する水溶液で処理する方法（特開昭51-71233号公報参照）などが提案され、また、（3）亜硝酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、イミダゾール、芳香族カルボン酸、界面活性剤等による処理方法もしくはこれらを組合せた処理方法が行われている。

【0005】しかしながら、（1）の方法は、この上に塗料を塗装する場合、塗料の密着性が十分でなく、また、（2）の方法は、耐食性が劣り、（3）の方法は、いずれも高温多湿の雰囲気暴露された場合の耐食性が劣るという問題がある。

【0006】また、膜厚数μm以下の薄膜の被膜を有する亜鉛系鋼板として、特開昭58-224174号公報、特開昭60-50179号公報、特開昭60-50180号公報などには、亜鉛系めっき鋼板を基材とし、これにクロメート被膜を形成し、さらにこの上に最上層として有機複合シリケート被膜を形成した防錆鋼板が知られており、このものは、加工性及び耐食性に優れた性能を有する。しかしながら、この防錆鋼板はクロメート被膜を有するため、前記したと同様にクロメートイオンによる安全衛生面の問題があった。また、この防錆鋼板からクロメート被膜を除いた鋼板では、いまだ耐食性が十分ではない。

【0007】また、リン酸塩処理は皮膜形成に関与しなかったリン酸化合物がスラッジとして沈殿し、このスラッジを産業廃棄物として処理する必要があり、環境対策および廃棄処理コスト等の問題がある。

【0008】本発明の目的は、クロム酸処理、リン酸塩処理に代わるクロムフリーの下地処理剤による防錆処理を施した、耐食性に優れた塗装鋼板を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属用防錆剤として、特定のチタンを含む水性液、リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び水性有機高分子化合物を配合してなる下地処理剤を用いてなる塗装鋼板が上記目的を達成するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして本発明によれば、下地金属材料の表面に、（A）加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液、（B）リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物、及び（C）pH7以下で安定な水性有機高分子化合物を含有することと特徴とする下地処理剤による皮膜が形成され、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜が形成されたものである耐食性に優れた塗

装鋼板が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の塗装鋼板は、下地金属材料の表面に、クロム酸処理又はリン酸塩処理の代わりに、特定の下地処理剤による下地処理皮膜を形成するところに特徴があり、該下地処理皮膜上に下塗り塗膜を介して又は介さずに上塗り塗膜を形成することで耐食性に優れた塗装鋼板を得ることができる。

【0012】まず、上記下地処理剤について説明する。

【0013】下地処理剤

本発明に用いられる下地処理剤は、チタンを含む水性液（A）、リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）及び水性有機高分子化合物（C）を含有するものである。

【0014】チタンを含む水性液（A）

下地処理剤で使用されるチタンを含む水性液（A）は、加水分解性チタン化合物、加水分解性チタン化合物低縮合物、水酸化チタン及び水酸化チタン低縮合物から選ばれる少なくとも1種のチタン化合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液である。該水性液としては、上記したものであれば特に制限なしに従来から公知のものを適宜選択して使用することができる。

【0015】上記した加水分解性チタン化合物は、チタンに直接結合する加水分解性基を有するチタン化合物であって、水、水蒸気などの水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものである。また、加水分解性チタン化合物において、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基であってもどちらでも構わない。

【0016】加水分解性基としては、上記した様に水分と反応することにより水酸化チタンを生成するものであれば特に制限されないが、例えば、低級アルコキシル基やチタンと塩を形成する基（例えば、ハロゲン原子（塩素等）、水素原子、硫酸イオン等）が挙げられる。

【0017】加水分解性基として低級アルコキシル基を含有する加水分解性チタン化合物としては、特に一般式 $Ti(OR)_4$ （式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1～5のアルキル基を示す）のテトラアルコキシチタンが好ましい。炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0018】また、加水分解性基としてチタンと塩を形成する基を有する加水分解性チタン化合物としては、塩化チタン、硫酸チタン等が代表的なものとして挙げられる。

【0019】加水分解性チタン化合物低縮合物は、上記した加水分解性チタン化合物同士の低縮合物である。該低縮合物は、チタンに結合する基の全てが加水分解性基であっても、もしくはその1部が加水分解された水酸基

10

20

30

40

50

(4)

特開 2002-275642

5

であってもどちらでも構わない。

【0020】また、塩化チタンや硫酸チタン等の水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液との反応により得られるオルトチタン酸（水酸化チタンゲル）も低縮合物として使用できる。

【0021】上記した加水分解性チタン化合物低縮合物又は水酸化チタン低縮合物における縮合度は、2～30の化合物が使用可能で、特に縮合度2～10の範囲内のものを使用することが好ましい水性液（A）としては、上記したチタン化合物と過酸化水素水とを反応させることにより得られるチタンを含む水性液であれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には下記のものを用いることができる。

【0022】①含水酸化チタンのゲルあるいはゾルに過酸化水素水を添加して得られるチタニルイオン過酸化水素錯体あるいはチタン酸（ペルオキシチタン水和物）水溶液（特開昭63-35419号及び特開平1-224220号公報参照）。

【0023】②塩化チタンや硫酸チタン水溶液と塩基性溶液から製造した水酸化チタンゲルに過酸化水素水を用い、合成することによって得られるチタニア膜形成用液体（特開平9-71418号及び特開平10-67516号公報参照）。

【0024】また、上記したチタニア膜形成用液体において、チタンと塩を形成する基を有する塩化チタンや硫酸チタン水溶液とアンモニアや苛性ソーダ等のアルカリ溶液とを反応させることによりオルトチタン酸と呼ばれる水酸化チタンゲルを沈殿させる。次いで水を用いたデカンテーションによって水酸化チタンゲルを分離し、良く水洗し、さらに過酸化水素水を加え、余分な過酸化水素を分解除去することにより、黄色透明粘性液体を得ることができる。

【0025】上記、沈殿した該オルトチタン酸はOH同志の重合や水素結合によって高分子化したゲル状態にあり、このままではチタンを含む水性液としては使用できない。このゲルに過酸化水素水を添加するとOHの一部が過酸化状態になりペルオキシチタン酸イオンとして溶解、あるいは、高分子鎖が低分子に分断された一種のゾル状態になり、余分な過酸化水素は水と酸素になって分解し、無機膜形成用のチタンを含む水性液として使用できるようになる。

【0026】このゾルはチタン原子以外に酸素原子と水素原子しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに変化する場合、水と酸素しか発生しないため、ゾルゲル法や硫酸塩等の熱分解に必要な炭素成分やハロゲン成分の除去が必要でなく、従来より低温でも比較的密度の高い結晶性の酸化チタン膜を作成することができる。

【0027】③塩化チタンや硫酸チタンの無機チタン化合物水溶液に過酸化水素を加えてペルオキシチタン水和物を形成させ、これに塩基性物質を添加して得られた溶液を放置もしくは加熱することによってペルオキシチタ

6

ン水和物重合体の沈殿物を形成させた後、少なくともチタン含有原料溶液に由来する水以外の溶解成分を除去し、さらに過酸化水素を作用させて得られるチタン酸化物形成用溶液（特開2000-247638号及び特開2000-247639号公報参照）。

【0028】本発明で使用する水性液（A）は、上記公知の方法で得られるチタンを含む水性液を用いることができるが、さらに、過酸化水素水中にチタン化合物を添加して製造する方法により得られるチタンを含む水性液を用いることができる。該チタン化合物としては、前記一般式 $Ti(OR)_4$ （式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1～5のアルキル基を示す）で表される加水分解して水酸基になる基を含有する加水分解性チタン化合物やその加水分解性チタン化合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0029】加水分解性チタン化合物及び/又はその低縮合物（以下、これらのものを単に「加水分解性チタン化合物a」と略す）と過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a 10重量部に対して過酸化水素換算で0.1～100重量部、特に1～20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素換算で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0030】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3～30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗接作業性に関係する生成物の固形分の点で好ましい。

【0031】また、加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1～70℃の範囲内で10分～20時間反応させることにより製造できる。

【0032】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）は、加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させることにより、加水分解性チタン化合物が水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時に起こることにより得られたものであり、室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルは $Ti-O-Ti$ 結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に関し本質的に異なる。

【0033】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液（A）を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレープ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造さ

50

(5)

特開 2002-275642

7

れた酸化チタン分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm~6nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると造膜性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に使用することができる。

【0034】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、銅板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0035】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0036】加水分解性チタン化合物aを用いてなる水性液(A)は、上記した温度により水酸基を若干含む非晶質(アモルファス)の酸化チタン膜を形成する。

【0037】また、80℃以上の加熱処理をした酸化チタン分散液は塗布するだけで結晶性の酸化チタン膜が形成できるため、加熱処理をできない材料のコーティング材として有用である。

【0038】本発明において、水性液(A)として、さらに、酸化チタンゾルの存在下で、上記と同様の加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物と過酸化水素水とを反応させて得られるチタンを含む水性液(以下、「水性液(A-1)」と略す)を使用することができる。加水分解性チタン化合物及び/又は加水分解性チタン化合物低縮合物(加水分解性チタン化合物a)としては、上記した一般式T1(OR)

・(式中、Rは同一もしくは異なって炭素数1~5のアルキル基を示す)で表される加水分解して水酸基になる基を含有するチタンモノマーやその加水分解性チタン化合物低縮合物を使用することが好ましい。

【0039】上記した酸化チタンゾルは、無定型チタニア、アナターズ型チタニア微粒子が水(必要に応じて、例えば、アルコール系、アルコールエーテル系等の水性有機溶剤を含有しても構わない)に分散したゾルである。

【0040】上記した酸化チタンゾルとしては従来から公知のものを使用することができる。該酸化チタンゾルとしては、例えば、(1)硫酸チタンや硫酸チタニルなどの含チタン溶液を加水分解して得られるもの、(2)チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を加水分解して得られるもの、(3)四塩化チタン等のハロゲン化チタン溶液を加水分解又は中和して得られるもの等の酸化チタン凝集物を水に分散した無定型チタニアゾルや該酸化チタン凝集物を焼成してアナターズ型チタン微粒子としこのものを水に分散したものを使用することができる。無定型チタニアの焼成は少なくともアナターゼの結晶化温度以上の温度、例えば、400℃~500℃以上の温度で焼成すれば、無定型チタニアをアナターゼ型チ

8

タニアに変換させることができる。該酸化チタンの水性ゾルとして、例えば、TKS-201(テイカ(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形、平均粒子径6nm)、TA-15(日産化学(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)、STS-11(石原産業(株)社製、商品名、アナターズ型結晶形)等が挙げられる。

【0041】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水とを反応させるために使用する際の上記酸化チタンゾルとチタン過酸化水素反応物との重量比率は1/99~99/1、好ましくは約10/90~90/10範囲である。重量比率が1/99未満になると安定性、光反応性等酸化チタンゾルを添加した効果が見られず、99/1を越えると造膜性が劣るので好ましくない。

【0042】加水分解性チタン化合物aと過酸化水素水との混合割合は、加水分解性チタン化合物a10重量部に対して過酸化水素換算で0.1~100重量部、特に1~20重量部の範囲内が好ましい。過酸化水素換算で0.1重量部未満になるとキレート形成が十分でなく白濁沈殿してしまう。一方、100重量部を超えると未反応の過酸化水素が残存し易く貯蔵中に危険な活性酸素を放出するので好ましくない。

【0043】過酸化水素水の過酸化水素濃度は特に限定されないが3~30重量%の範囲内であることが取り扱いやすさ、塗装作業性に関係する生成液の固形分の点で好ましい。

【0044】また、水性液(A-1)は、酸化チタンゾルの存在下で加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応温度1~70℃の範囲内で10分~20時間反応させることにより製造できる。

【0045】水性液(A-1)は、加水分解性チタン化合物aを過酸化水素水と反応させることにより、加水分解性チタン化合物aが水で加水分解されて水酸基含有チタン化合物を生成し、次いで過酸化水素が生成した水酸基含有チタン化合物に配位するものと推察され、この加水分解反応及び過酸化水素による配位が同時近く起こることにより得られたものであり、室温域で安定性が極めて高く長期の保存に耐えるキレート液を生成する。従来の製法で用いられる水酸化チタンゲルはT1-O-T1結合により部分的に三次元化しており、このゲルと過酸化水素水を反応させた物とは組成、安定性に関し本質的に異なる。また、酸化チタンゾルを使用することにより、合成時に一部縮合反応が起きて増粘するのを防ぐようになる。その理由は縮合反応物が酸化チタンゾルの表面に吸着され、溶液状態での高分子化を防ぐためと考えられる。

【0046】また、チタンを含む水性液(A-1)を80℃以上で加熱処理あるいはオートクレープ処理を行うと結晶化した酸化チタンの超微粒子を含む酸化チタン分散液が得られる。80℃未満では十分に酸化チタンの結晶化が進まない。このようにして製造された酸化チタン

50

9

分散液は、酸化チタン超微粒子の粒子径が10nm以下、好ましくは1nm~6nmの範囲である。また、該分散液の外観は半透明状のものである。該粒子径が10nmより大きくなると造膜性が低下(1μm以上でワレを生じる)するので好ましくない。この分散液も同様に使用することができる。

【0047】チタンを含む水性液(A-1)は、鋼板材料に塗布乾燥、または低温で加熱処理することにより、それ自体で付着性に優れた緻密な酸化チタン膜を形成できる。

【0048】加熱処理温度としては、例えば200℃以下、特に150℃以下の温度で酸化チタン膜を形成することが好ましい。

【0049】チタンを含む水性液(A-1)は、上記した温度により水酸基を若干含むアナタース型の酸化チタン膜を形成する。

【0050】本発明の水性液(A)としては、中でも加水分解性チタン化合物aを使用した上記水性液や水性液(A-1)が貯蔵安定性、耐食性などに優れた性能を有するのでこのものを使用することが好ましい。

【0051】上記チタンを含む水性液(A)には、他の顔料やゾルを必要に応じて添加分散する事も出来る。添加物としては、市販されている酸化チタンゾル、酸化チタン粉末等、マイカ、タルク、シリカ、バリタ、クレー等が一例として挙げることができる。

【0052】化合物(B)

下地処理剤の(B)成分である化合物は、リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0053】上記リン酸系化合物としては、例えば、亜リン酸、強リン酸、三リン酸、次亜リン酸、次リン酸、トリメタリン酸、二亜リン酸、二リン酸、ピロ亜リン酸、ピロリン酸、メタ亜リン酸、メタリン酸、リン酸(オルトリン酸)、及びリン酸誘導体等のモノリン酸類及びこれらの塩類、トリポリリン酸、テトラリン酸、ヘキサリン酸、及び縮合リン酸誘導体等の縮合リン酸及びこれらの塩類等が挙げられる。これらの化合物は1種もしくは2種以上組合せて使用することができる。また、上記した塩を形成するアルカリ化合物としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の有機又は無機アルカリ化合物が挙げられる。さらに、リン酸系化合物として水に溶解性のあるものを使用することが好ましい。

【0054】リン酸系化合物としては、特に、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、テトラリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸アンモニウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどが、塗布剤の貯蔵安定性又は塗膜の防錆性に優れた効果を発揮することから、このものを使用することが好ましい。

【0055】本発明において、上記したチタンを含む水

(6)

特開2002-275642

10

性液(A)とリン酸系化合物との配合物は、該リン酸系化合物に結合する酸性リン酸基イオンがチタンイオンに配位することにより両者間で錯体構造を形成していると考えられる。

【0056】また、この様な反応は両者の成分を単に混合することにより容易に反応を行うことができ、例えば、常温(20℃)で約5分間~約1時間放置することにより、また混合物を強制的に過熱する場合には、例えば、約30~約70℃で約1分間~約30分間加熱することができる。

【0057】上記、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩としては、例えば、ジルコニウム弗化水素酸、チタン弗化水素酸、珪弗化水素酸、ジルコニウム弗化塩、チタン弗化塩、珪弗化塩などを挙げることができる。金属弗化水素酸の塩を形成するものとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニウム等が挙げられるが、中でもカリウム、ナトリウムが好ましく、具体例として、ジルコニウム弗化カリウム、チタン弗化カリウム、珪弗化ナトリウム、珪弗化カリウムなどが挙げられる。

【0058】リン酸系化合物、金属弗化水素酸及び金属弗化水素酸塩は1種又は2種以上混合して用いることができ、化合物(B)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に対して、1~400重量部、特に10~200重量部の範囲が好ましい。

【0059】水性有機高分子化合物(C)

下地処理剤は、上記した成分以外に水性有機高分子化合物(C)が配合される。水性有機高分子化合物(C)はPH7以下で水に溶解もしくは分散した有機樹脂成分が凝集して沈降したり、また増粘やゲル化の異常を生じる恐れのない有機高分子化合物(C)自体の水性液の安定性に優れたものであれば従来から公知のものを使用することができる。

【0060】水性有機高分子化合物(C)は、水溶性、水分散性またはエマルジョン性の形態を有するものを使用することができる。有機高分子化合物を水に水溶性、分散化、エマルジョン化させる方法としては、従来から公知の方法を使用して行うことができる。具体的には、有機高分子化合物として、単独で水溶性や水分散化できる官能基(例えば、水酸基、カルボキシル基、アミノ(イミノ)基、スルフィド基、ホスフィン基などの少なくとも1種)を含有するもの及び必要に応じてそれらの官能基の一部又は全部を、酸性樹脂(カルボキシル基含有樹脂等)であればエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン化合物;アンモニア水;水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物で中和したもの、また塩基性樹脂(アミノ基含有樹脂等)であれば、酢酸、乳酸等の脂肪酸;リン酸等の鉱酸で中和したものなどを使用することができる。

【0061】かかる水性有機高分子化合物(C)として

50

(7)

特開 2002-275642

11

は、例えば、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン-カルボン酸系樹脂、ナイロン系樹脂、ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂、ポリビニルアルコール、ポリグリセリン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどが挙げられる。

【0062】上記エポキシ系樹脂としては、エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン系エポキシ樹脂；アクリル変性、ウレタン変性等の変性エポキシ樹脂などが好適に使用できる。カチオン系エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ化合物と、1級モノもしくはポリアミン、2級モノもしくはポリアミン、1, 2級混合ポリアミンなどとの付加物（例えば米国特許第3984299号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノまたはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4017438号明細書参照）；エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシ化合物とのエーテル化反応生成物（例えば特開昭59-43013号公報参照）などがあげられる。

【0063】上記エポキシ化合物は、数平均分子量が400~4,000、特に800~2,000の範囲内にあり、かつエポキシ当量が190~2,000、特に400~1,000の範囲内にあるものが適している。そのようなエポキシ化合物は、例えば、ポリフェノール化合物とエピクロヒドリンとの反応によって得ることができ、ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-イソプロパン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2, 2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0064】上記フェノール系樹脂としては、フェノール成分とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で加熱して付加、縮合させて得られる高分子化合物を水溶化したものを好適に使用することができる。出発原料である上記フェノール成分としては、2官能性フェノール化合物、3官能性フェノール化合物、4官能性以上のフェノール化合物などを使用することができ、例えば、2官能性フェノール化合物として、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノールなど、3官能性フェノール化合物として、フェノール、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-

12

キシレノール、m-メトキシフェノールなど、4官能性フェノール化合物として、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどを挙げることができる。これらのフェノール化合物は1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0065】上記アクリル系樹脂としては、例えば、カルボキシ基、アミノ基、水酸基などの親水性の基を持ったモノマーの単独重合体又は共重合体、親水性の基を持ったモノマーとその他共重合可能なモノマーとの共重合体などが挙げられる。これらは、乳化重合、懸濁重合又は溶液重合し、必要に応じて、中和、水性化した樹脂または該樹脂を変性して得られる樹脂である。

【0066】上記カルボキシ基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などを挙げることができる。

【0067】含窒素モノマーとしては、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの含窒素アルキル(メタ)アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等の重合性アミド類；2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー、アリルアミンなどが挙げられる。

【0068】水酸基含有モノマーとして、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート及びポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物にε-カプロラク톤を開環重合した化合物などが挙げられる。

【0069】その他モノマーとして、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリ

(8)

特開 2002-275642

13

レート等の炭素数1~24のアルキル(メタ)アクリレート;スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味する。

【0070】上記ウレタン系樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等のポリオールとジイソシアネートからなるポリウレタンを必要に応じてジオール、ジアミン等のような2個以上の活性水素を持つ低分子量化合物である鎖伸長剤の存在下で鎖伸長し、水中に安定に分散もしくは溶解させたものを好適に使用でき、公知のものを広く使用できる(例えば特公昭42-24192号、特公昭42-24194号、特公昭42-5118号、特公昭49-986号、特公昭49-33104号、特公昭50-15027号、特公昭53-29175号公報参照)。ポリウレタン樹脂を水中に安定に分散もしくは溶解させる方法としては、例えば下記の方法が利用できる。

【0071】(1)ポリウレタンポリマーの側鎖又は末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基等のイオン性基を導入することにより親水性を付与し、自己乳化により水中に分散又は溶解する方法。

【0072】(2)反応の完結したポリウレタンポリマー又は末端イソシアネート基をオキシム、アルコール、フェノール、メルカプタン、アミン、重亜硫酸ソーダ等のブロック剤でブロックしたポリウレタンポリマーを乳化剤と機械的剪断力を用いて強制的に水中に分散する方法。さらに末端イソシアネート基を持つウレタンポリマーを水/乳化剤/鎖伸長剤と混合し機械的剪断力を用いて分散化と高分子量化を同時に行う方法。

【0073】(3)ポリウレタン原料のポリオールとしてポリエチレングリコールのごとき水溶性ポリオールを使用し、水に可溶なポリウレタンとして水中に分散又は溶解する方法。

【0074】上記ポリウレタン系樹脂には、前述の分散又は溶解方法については単一方法に限定されるものでなく、各々の方法によって得られた混合物も使用できる。

【0075】上記ポリウレタン系樹脂の合成に使用できるジイソシアネートとしては、芳香族、脂環族及び脂肪族のジイソシアネートが挙げられ、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1,3-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、1,4-(ジイソシアナトメチル)シクロヘキサノン、4,4'-ジイソシアナトシクロヘキサノン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-

14

トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

【0076】上記ポリウレタン系樹脂の市販品としては、ハイドランHW-330、同HW-340、同HW-350(いずれも大日本インキ化学工業(株)製)、スーパーフレックス100、同150、同F-3438D(いずれも第一工業製薬(株)製)などを挙げることができる。

【0077】上記ポリビニルアルコール樹脂としては、ケン化度87%以上のポリビニルアルコールであることが好ましく、なかでもケン化度98%以上の、いわゆる完全ケン化ポリビニルアルコールであることが特に好ましく、また数平均分子量が3,000~100,000の範囲内にあることが好適である。

【0078】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する樹脂としては、ポリオキシエチレン鎖又はポリオキシプロピレン鎖を有するものが好適に使用でき、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、上記ポリオキシエチレン鎖と上記ポリオキシプロピレン鎖とがブロック状に結合したブロック化ポリオキシアルキレングリコールなどを挙げることができる。

【0079】上記オレフィン-カルボン酸系樹脂としては、エチレン、プロピレン等のオレフィンと重合性不飽和カルボン酸との共重合体①、及び該共重合体の分散液に重合性不飽和化合物を加えて乳化重合しさらに粒子内架橋してなる樹脂②の2種から選ばれる少なくとも1種の水分散性又は水溶性樹脂を使用できる。

【0080】上記共重合体①は、オレフィンと(メタ)アクリル酸やマレイン酸等の不飽和カルボン酸との1種又は2種以上との共重合体である。該共重合体①においては、該不飽和カルボン酸の含有量が3~60重量%、好ましくは5~40重量%の範囲内であることが適当であり、共重合体中の酸基を塩基性物質で中和することにより水に分散できる。

【0081】上記樹脂②は、共重合体①の水分散液に、重合性不飽和化合物を加えて乳化重合し、さらに粒子内架橋してなる架橋樹脂である。該重合性不飽和化合物としては、例えば前記水分散性又は水溶性のアクリル系樹脂の説明で列挙したビニルモノマー類等が挙げられ、1種又は2種以上を適宜選択して使用できる。

【0082】水性有機高分子化合物(C)の配合割合は、チタンを含む水性液(A)の固形分100重量部に對して10~2,000重量部、特に100~1,000

15

0重量部の範囲内が液の安定性、防食性などの点から好ましい。

【0083】下地処理剤は、中性もしくは酸性領域で安定な液体となるので、特にPH1~7、特に1~5の範囲が好ましい。

【0084】下地処理剤には、必要に応じて、例えば、上記した成分以外に、増粘剤、界面活性剤、防菌剤、防錆剤（タンニン酸、フィチン酸、ベンゾトリアゾールなど）、着色顔料、体質顔料、防錆顔料などの顔料類などを含有することができる。

【0085】また、下地処理剤には、必要に応じて、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール系、プロピレングリコール系等の親水性溶剤で希釈して使用することができる。

【0086】次に、本発明の塗装鋼板について詳細に説明する。

【0087】塗装鋼板

本発明の塗装鋼板に用いられる下地金属材料としては、特に制限されるものではなく、例えば、冷延鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、鉄-亜鉛合金めっき鋼板、ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板（例えば、「ガルバリウム」、「ガルファン」という商品名で販売されている合金めっき鋼板）、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム板などを挙げることができる。また、下地金属材料としては通常無処理のものが適しているが、クロム酸塩処理、リン酸亜鉛処理、複合酸化物処理などの化成処理を施したものに使用しても特に問題はない。

【0088】上記下地金属材料の表面に前記下地処理剤を塗布、乾燥させて表面処理皮膜が形成される。

【0089】下地処理剤は、下地金属材料（組み立てられたものであっても構わない）上に、それ自体既知の塗装方法、例えば、浸漬塗装、シャワー塗装、スプレー塗装、ロール塗装、電着塗装などによって塗装することができる。下地処理剤の乾燥条件は、通常、素材到達最高温度が約60~250℃となる条件で約2秒から約30分間乾燥させることが好適である。

【0090】また、下地処理剤の乾燥被膜厚としては通常、0.001~10μm、特に0.1~3μmの範囲が好ましい。0.001μm未満になると、耐食性、耐水性などの性能が劣り、一方10μmを超えると、表面処理膜が割れたり加工性が低下したりするので好ましくない。

【0091】上記表面処理皮膜上に下塗り塗膜を介して、又は介さずに上塗り塗膜が被覆される。下塗り塗料、上塗り塗料の種類による制限は特になく、目的に応じて適宜選定すればよい。例えば、塗料組成物は、その形態から溶剤型塗料、水性型塗料、粉体型塗料などに、その硬化方式から焼付け硬化型塗料、光硬化型塗料、常乾型塗料などに、また、塗料組成物を塗布、乾燥して得

(9)

特開2002-275642

16

られる塗膜の外観から、着色塗料、メタリック塗料、クリアー塗料などに分類できるがいずれも使用することができる。

【0092】上塗り塗膜は、1コート1ベーク型であってもよいが、2コート1ベーク、2コート2ベーク、3コート1ベーク等既知の方法が利用でき、下塗り塗膜の上に中塗り塗膜を介して上塗り塗膜を形成してもよい。

【0093】さらに、通常的美観を目的とした上塗り塗料以外に、潤滑性、耐指紋性など機能性を有する有機被覆剤を上塗りとして塗布することもできる。

【0094】塗装鋼板の用途は、建材用、家電用、自動車用、缶用など従来塗装鋼板を使用している用途には、特に制限なく使用でき、下塗り塗料、上塗り塗料の塗装はその用途、被塗物の形状などによって適宜選定すればよい。例えば、成形されたものに塗装する場合には、スプレー、ハケ、電着等が適しており、また、プレコート塗装鋼板等板状のものに塗装する場合には、ロール塗装、カーテンフロー塗装などが好適に用いられる。

【0095】

【発明の効果】本発明は、上記した構成を有することから以下の効果を生じると考えられる。

【0096】本発明において、上記した構成を有する下地処理剤を、例えば鋼板等の金属基材に塗装、加熱して下地処理被膜を形成することにより、下地処理剤を構成する(B)成分であるリン酸系化合物、金属弗化水素酸、金属弗化水素酸塩などは金属のエッチング剤として作用し、一方、チタンを含む水性液(A)と水性有機高分子化合物(C)とにより、素材との密着性に優れ、酸素透過性、水蒸気透過性の小さい皮膜が形成されるものと推測され、極めて高い防食性および耐久性を持つ塗装鋼板が得られる。

【0097】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0098】チタン系水性液の製造

製造例1

四塩化チタン60%溶液5ccを蒸留水で500ccとした溶液にアンモニア水(1:9)を滴下し、水酸化チタンを沈殿させた。蒸留水で洗浄後、過酸化水素水30%溶液を10cc加えかき混ぜ、チタンを含む黄色半透明の粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A1)を得た。

【0099】製造例2

テトラiso-プロポキシチタン10部とiso-プロパノール10部の混合物を30%過酸化水素水10部と脱イオン水100部の混合物中に20℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後25℃で2時間熟成し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A

50

(10)

特開 2002-275642

18

17

2)を得た。

【0100】製造例3

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラiso-プロポキシチタンの代わりにテトラn-プロポキシチタンを使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A3)を得た。

【0101】製造例4

チタン系水性液(A2)の製造例のテトラiso-プロポキシチタンの代わりにテトラiso-プロポキシチタンの3量体を使用して同様の製造条件で固形分2%のチタン系水性液(A4)を得た。

【0102】製造例5

チタン系水性液(A2)の製造例において過酸化水素水を3倍量用い50℃で1時間かけて滴下しさらに60℃で3時間熟成し固形分2%のチタン系水性液(A5)を得た。

【0103】製造例6

チタン系水溶液(A3)を95℃で6時間加熱処理し、白黄色の半透明な固形分2%のチタン系水性液(A6)を得た。

【0104】製造例7

テトラiso-プロポキシチタン10部とiso-プロパノール10部の混合物を、TKS-203(テイカ(株)製、酸化チタンゾル)を5部(固形分)、30%過酸化水素水10部、脱イオン水100部の混合物中に10℃で1時間かけて攪拌しながら滴下した。その後10℃で24時間熟成し黄色透明の少し粘性のある固形分2%のチタン系水性液(A7)を得た。

【0105】アクリル樹脂の製造

製造例8

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた1Lの四ツ口フラスコに、イソプロピルアルコール180部を入れ、窒素置換の後、フラスコ内の温度を85℃に調整し、エチルアクリレート140部、メチルメタクリレート68部、スチレン15部、N-n-プロキシメチルアクリルアミド15部、2-ヒドロキシエチルアクリレート38部及びアクリル酸24部よりなる単量体混合物

を、2, 2'-アソビス(2, 4-ジメチルワレロニトリル)6部よりなる触媒とともに約2時間を要して滴下する。滴下終了後同温度で、さらに5時間反応を続けると重合率がほぼ100%、固形分約63%、酸価約67の無色透明な樹脂溶液が得られる。この樹脂溶液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後十分に攪拌することによって固形分30%のアクリル樹脂水分散液(C1)を得た。

【0106】アミン変性エポキシ樹脂の製造

製造例9

攪拌装置、還流冷却器、温度計、液体滴下装置を備えた反応装置に、エポコート1009レジン(シェル化学社製エポキシ樹脂;分子量3,750)1,880g(0.5モル)とメチルイソブチルケトンノキシレン=1/1(重量比)の混合溶媒1,000gを加えた後、攪拌加熱し、均一に溶解した。その後70℃まで冷却し、液体滴下装置に分取したジ(n-プロパノール)アミン70gを30分間を要して滴下した。この間、反応温度を70℃に保持した。滴下終了後120℃で2時間保持し、反応を完結させることにより、固形分66%のアミン変性エポキシ樹脂を得た。得られた樹脂1,000gに対して88%の蠟酸25部を混合し、加水後十分に攪拌することによって、固形分30%のアミン変性エポキシ樹脂水分散液(C2)を得た。

【0107】下地処理剤の製造

下地処理剤S1(実施例用)

2%チタン系水性液(A1)50部、20%ジルコニウム弗化水素酸5部、30%アクリル樹脂水分散液(C1)10部及び脱イオン水35部を配合して下地処理剤S1を得た。

【0108】下地処理剤S2~S11(実施例用)及び下地処理剤H1~H3(比較例用)表1に示す配合以外は上記下地処理剤S1の製造例と同様にして各下地処理剤を得た。

【0109】

【表1】

(11)

特開 2002-275642

19

20

表1(下地処理剤の製造例)

下地処理剤No	実 験 例											比較例		
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	H1	H2	H3
(A) 2%チン系水性液(A1)	50	50	50	50	50							50		
2%チン系水性液(A2)						50								
2%チン系水性液(A3)							50							50
2%チン系水性液(A4)								50						
2%チン系水性液(A5)									50					
2%チン系水性液(A6)										50				
2%チン系水性液(A7)											50			
(B) 20%シリコン系水性液	5				2.5	10			5	10				5
40%シリコン系水性液		10					20						5	
40%シリコン系水性液			2.5					5			5			
10%シリコン系				10										
(C) 30%シリコン系水性液(G1)	10				20				20			20		
30%シリコン系水性液(G2)		15				25				20			80	
チン系水性液(L-411(※1))			10				20							45
チン系水性液(RS-105(※2))				25				25			40			
原液	35	25	37.5	10	22.5	15	10	20	25	20	5	30	15	

(※1)チン系水性液-L-411:旭化成工業社製、塩化ビニル樹脂、固形分50%

(※2)チン系水性液-RS-105:チン系製、ポリビニルアルコール、固形分10%

【0110】試験塗板の作成

塗装方法(1)

実施例1~11及び比較例1~3

板厚0.6mm、片面のめっき付着量 $20\text{g}/\text{m}^2$ の電気亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地処理剤を乾燥膜厚が $0.3\mu\text{m}$ となるように塗装し、15秒間でPMT(鋼板の最高到達温度)が 100°C となる条件で焼き付けて各試験塗板を作成した。ついで得られた各処理板上に、コスマー2050(関西ペイント(株)製、商品名、アクリル/シリカ複合樹脂液)を乾燥膜厚が $3\mu\text{m}$ となるよう塗装し、20秒間でPMT 120°C になる条件で焼き付けて各試験塗板を作成した。

【0111】得られた各試験塗板に耐食性及び上層塗膜の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表2に示す。試験は下記の試験方法に従って行った。

【0112】耐食性:試験塗板の端面部及び裏面をシールした試験塗板に、JIS Z 2371に規定する塩水噴霧試験を240時間まで行い、120時間経過時及び240時間経過時における塗膜面の錆の程度を下記基準により評価した。

- a: 白錆の発生が認められない、
- b: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%未満、
- c: 白錆の発生程度が塗膜面積の5%以上で10%未

満、

d: 白錆の発生程度が塗膜面積の10%以上で50%未満、

e: 白錆の発生程度が塗膜面積の50%以上。

【0113】上層塗膜の密着性:試験塗板にアミラック#1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アルキド樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように塗装し、 130°C で20分間焼き付けて上層塗装板-1を得た。また別に、試験塗板にマジクロン#1000ホワイト(関西ペイント(株)製、熱硬化型アクリル樹脂塗料、白色)を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように塗装し、 150°C で20分間焼き付けて上層塗装板-2を得た。得られた上層塗装板-1及び上層塗装板-2について、塗膜面にナイフにて素地に達する縦横各11本の傷を基準目状に入れて1mm角のマスキングを100個作成した。この基準目部にセロハン粘着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a: 上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b: 上層塗膜の剥離が1~2個認められる、
- c: 上層塗膜の剥離が3~10個認められる、
- d: 上層塗膜の剥離が10個以上認められる。

【0114】

【表2】

(12)

特開 2002-275642

表 2

	No	塗装方法(1)			
		耐食性		上層塗膜の密着性	
		120時間	240時間	7ミラック	マジコン
実施例 1	S1	a	b	a	a
実施例 2	S2	a	b	a	a
実施例 3	S3	a	a	a	a
実施例 4	S4	a	a	a	a
実施例 5	S5	a	b	a	a
実施例 6	S6	a	a	a	a
実施例 7	S7	a	b	a	a
実施例 8	S8	a	a	a	a
実施例 9	S9	a	b	a	a
実施例 10	S10	a	b	a	a
実施例 11	S11	a	a	a	a
比較例 1	H1	b	c	c	c
比較例 2	H2	b	d	c	c
比較例 3	H3	b	c	c	c

【0115】塗装方法(2)

実施例 12~22 及び比較例 4~6

板厚 0.4 mm、片面のめっき付着量 120 g/m^2 の溶融亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記下地処理剤を乾燥膜厚が $0.3 \mu\text{m}$ となるように塗装し、10秒間で PMT (鋼板の最高到達温度) が 100°C となる条件にて処理板を作成した。ついで、この処理板上に K P カラー 8000 プライマー (関西ペイント (株) 製、変性エポキシ系塗料) を乾燥膜厚が $5 \mu\text{m}$ となるように塗装し、20秒間で PMT が 210°C となる条件で塗膜を形成し、ついでこのプライマー被膜上に K P カラー 1580 ホワイト (関西ペイント (株) 製、ポリエステル樹脂系塗料、白色) を乾燥膜厚が $15 \mu\text{m}$ となるように塗装し、40秒間で PMT が 215°C となる条件で焼付けて上層塗膜を有する各試験塗板を作成した。これらの試験塗板について、上層塗膜の密着性、耐食性及び耐湿性の試験を行った。その試験結果を後記表 3 に示す。各試験は下記の試験方法に従って行った。

【0116】上層塗料の密着性：塗膜面にナイフにて素地に達する縦横各 11 本の傷を碁盤目状に入れて 1 mm 角のマス目を 100 個作成した。この碁盤目部にセロハン粘着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない、
- b：上層塗膜の剥離が 1~2 個認められる、
- c：上層塗膜の剥離が 3~10 個認められる、
- d：上層塗膜の剥離が 10 個以上認められる。

【0117】耐食性：70×150 mm の大きさに切断した、上層塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面部をシールした後、試験塗板の上部に 4 T 折り曲げ部 (塗膜面を外側にして 0.4 mm 厚のスペーサー 4 枚を挟んで 180 度折り曲げ加工した部分) を設け、試験塗板の下部にクロスカット部を設けた塗装板について J I S Z 2371 に規定する塩水噴霧試験を 1000 時間行った。

試験後の塗装板における、4 T 折り曲げ部での白錆の発生程度、クロスカット部のふくれ幅、一般部 (加工、カットのない中央部) のふくれ発生程度を下記基準にて評価した。

【一般部のふくれ発生程度】

- a：ふくれの発生が認められない、
- b：わずかにふくれの発生が認められる、
- c：かなりのふくれの発生が認められる、
- d：著しいふくれの発生が認められる。

【クロスカット部のふくれ幅】

- a：クロスカットからの片側ふくれ幅が 1 mm 未満、
- b：クロスカットからの片側ふくれ幅が 1 mm 以上で 2 mm 未満、
- c：クロスカットからの片側ふくれ幅が 2 mm 以上で 5 mm 未満、
- d：クロスカットからの片側ふくれ幅が 5 mm 以上。

【4 T 折り曲げ部での白錆の発生程度】

- a：白錆の発生が認められない、
- b：白錆がわずかに発生、
- c：白錆がかなり発生、
- d：白錆が著しく発生。

【0118】耐湿性：上層塗膜を有する試験塗板の端面部及び裏面部をシールした試験塗板を、J I S K 5400 9.2.2 に準じて耐湿試験を行った。耐湿試験機ボックス内の温度が 49°C 、相対湿度が 95~100% の条件で試験時間は 1000 時間とした。試験後の試験塗板の塗膜のふくれ発生程度を下記基準により評価した。

- a：ふくれの発生が認められない、
- b：わずかにふくれの発生が認められる、
- c：かなりのふくれの発生が認められる、
- d：著しいふくれの発生が認められる。

【0119】

【表 3】

(13)

特開 2002-275642

23

24

表 3

		塗装方法(2)					
		下地処理剤	上層塗料 の密着性	耐食性			耐湿性
		No		一般部	クロスカット部	4T曲げ部	
実施例12	S1	a	a	b	b	a	
実施例13	S2	a	a	b	b	a	
実施例14	S3	a	a	a	a	a	
実施例15	S4	a	a	a	b	a	
実施例16	S5	a	a	b	b	a	
実施例17	S6	a	a	a	b	a	
実施例18	S7	a	a	b	b	a	
実施例19	S8	a	a	b	b	a	
実施例20	S9	a	a	b	b	a	
実施例21	S10	a	a	b	b	a	
実施例22	S11	a	a	a	a	a	
比較例4	H1	c	a	c	c	b	
比較例5	H2	c	a	c	c	b	
比較例6	H3	c	a	c	c	b	

【0120】塗装方法(3)

実施例 23~33 及び比較例 7~9

板厚 0.6mm、片面のめっき付着量 20g/m^2 の電気亜鉛めっき鋼板を脱脂洗浄後、その上に上記表 1 に示す下地処理剤を乾燥膜厚が $0.3\mu\text{m}$ となるように塗装し、15秒間で PMT (鋼板の最高到達温度) が 100°C となる条件で焼き付けた後、マジクロン #1000 ホワイト (関西ペイント(株)製、熱硬化型アクリル樹脂塗料、白色) を乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように塗装し、 150°C で 20 分間焼き付けて各試験塗板を作成した。

【0121】得られた各試験塗板について、耐食性及び塗膜の密着性の試験を行った。その試験結果を後記表 4 に示す。試験は下記の試験方法に準じて行った。

【0122】塗膜の密着性：塗膜面にナイフにて素地に達する縦横各 11 本の傷を基盤目状に入れて 1mm 角のマス目を 100 個作成した。この基盤目部にセロハン粘着テープを密着させて瞬時にテープを剥がした際の上層塗膜の剥離程度を下記基準により評価した。

- a：上層塗膜の剥離が全く認められない、
b：上層塗膜の剥離が 1~2 個認められる、
c：上層塗膜の剥離が 3~10 個認められる、
d：上層塗膜の剥離が 10 個以上認められる。

【0123】耐食性：試験塗板の端面部及び裏面部をシールした試験塗板に、JIS Z2371 に規定する塩水噴霧試験を 240 時間まで行い、一般塗膜部の錆の程度、クロスカット部のフクレの程度を下記基準により評価するとともに、クロスカット部をテープで剥がした後、塗膜剥離巾 (mm) を記載した。

【一般部の白錆発生程度】

- a：白錆の発生が認められない、
b：白錆の発生程度が塗膜面積の 5% 未満、
c：白錆の発生程度が塗膜面積の 5% 以上で 10% 未満、
d：白錆の発生程度が塗膜面積の 10% 以上で 50% 未満、
e：白錆の発生程度が塗膜面積の 50% 以上。

【クロスカット部のふくれ幅】

- a：クロスカットからの片側ふくれ幅が 1mm 未満、
b：クロスカットからの片側ふくれ幅が 1mm 以上で 2mm 未満、
c：クロスカットからの片側ふくれ幅が 2mm 以上で 5mm 未満、
d：クロスカットからの片側ふくれ幅が 5mm 以上。

【0124】

【表 4】

(14)

特開 2002-275642

25

26

表4

	下地処理剤 No	塗膜の 密着性	検査方法(3)		
			一般部	耐食性	
				クロスカット部	テープ、剥離市
実施例23	S1	a	a	b	2.0mm
実施例24	S2	a	a	b	2.0
実施例25	S3	a	a	a	1.0
実施例26	S4	a	a	a	1.5
実施例27	S5	a	a	b	2.5
実施例28	S6	a	a	a	1.0
実施例29	S7	a	a	b	2.0
実施例30	S8	a	a	b	2.0
実施例31	S9	a	a	b	3.0
実施例32	S10	a	a	b	2.5
実施例33	S11	a	a	a	1.0
比較例7	H1	c	a	c	10.0
比較例8	H2	c	a	c	7.0
比較例9	H3	c	a	c	5.0

【0125】塗装方法(4)

実施例34~44及び比較例10~12

厚さ0.27mmの#5182アルミニウム板に脱脂洗浄後、その上に上記表1に示す下地処理剤を乾燥膜厚が0.3 μ mとなるように塗装し、15秒間でPMT100℃となる条件で焼付けた後、エポコート1009（ジャパンエポキシレジン社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量3,500、数平均分子量3,750）80部、ヒタノール4020（日立化成工業社製、フェノール樹脂）20部、リン酸0.4部よりなるクリアー塗料を乾燥塗膜重量が120mg/cm²となるようにロールコーターで塗装し、コンベア搬送式の熱風乾燥炉内を通過させて焼付け試験塗板を得た。焼付け条件は、PMTが240℃、乾燥炉内通過時間が20秒間の条件とした。得られた試験塗板について下記の試験方法に基いて各種試験を行った。その試験結果を後記表5に示す。

【0126】試験方法

加工性：特殊ハゼ折り型デュボン衝撃試験器を用い、塗膜面が外側になるように下部を2つ折りにした試験塗板の折り曲げ部の間に厚さ0.3mmのアルミニウム板を1枚挟んで試験器に設置し、接触面が平らな厚さ1kgの鉄の錘を高さ50cmから落下させて折り曲げ部に衝撃を与えた後、折り曲げ先端部に6.5Vの電圧を6秒間通過させた際の、折り曲げ先端部2mm幅の電流値(mA)を測定し、下記基準にて評価した。

- ：電流値が0.5mA未満、
- ：電流値が0.5mA以上で1.0mA未満、
- △：電流値が1.0mA以上で5.0mA未満、
- ×：電流値が5.0mA以上。

【0127】加工部耐食性：製蓋プレス機を用いて試験塗板の製蓋加工を行った缶蓋を、リンゴ酸2部、クエン酸2部及び食塩2部を脱イオン水100部に溶解した水溶液を充填した缶胴に巻き締め、該製蓋加工された試験塗板の塗膜面が内容物に浸漬された状態で50℃の室内で5日間貯蔵した後、缶を切り開き缶蓋の状態を観察し

下記基準にて評価した。

○：缶蓋に異常は認められない、

○：缶蓋に錆は認められないが、極くわずかに変化が認められる、

△：缶蓋に少し錆が認められる、

×：缶蓋に著しく錆が認められる。

【0128】耐膜残り性（耐フェザリング性）：加工部耐食性を評価する場合と同様にして試験塗板に製蓋加工を行い、この缶蓋を100℃の沸騰水中に10分間浸漬後、塗膜面を下側にした状態でその蓋の開口部を上方に引き上げるように開口し、開口端部からの塗膜の剥離幅を下記基準により評価した。

○：塗膜の最大剥離幅が0.2mm未満、

○：塗膜の最大剥離幅が0.2mm以上で0.5mm未満、

△：塗膜の最大剥離幅が0.5mm以上で1.0mm未満、

×：塗膜の最大剥離幅が1.0mm以上。

【0129】耐レトリット白化性：試験塗板を水に浸漬し、オートクレーブ中で125℃で30分間処理した塗膜の白化状態を下記基準により評価した。

○：全く白化が認められない、

○：ごくわずかに白化が認められる、

△：少し白化が認められる、

×：著しく白化が認められる。

【0130】衛生性：試験塗板と活性炭処理した水道水とを、試験塗板の塗装面積1cm²に対して活性炭処理した水道水の量が1ccとなる割合で、耐熱ガラス製ボトルに入れ、蓋をしてオートクレーブ中にて125℃で30分間処理を行い、処理後の内容液について食品衛生法記載の試験法に準じて、過マンガン酸カリウムの消費量(ppm)に基づき、衛生性を評価した。

○：消費量が1ppm未満、

○：消費量が1ppm以上3ppm未満、

△：消費量が3ppm以上10ppm未満、

×：消費量が10ppm以上。

(15)

特開 2002-275642

27

28

【0131】接着性: 2枚の試験塗板(150×5mm)の塗膜面を被着面としてナイロンフィルムを挟み込み、これを200℃で60秒間加熱し、その後200℃で30秒間加圧してナイロンを両塗膜に融着させたものを試験片とした。次に、この試験片のT型剥離強度を引張り試験機(島津オートグラフAGS-500A)を使用して引張り速度200mm/分、温度20℃の条件で*

*測定した。5回の平均値を下記基準により評価した。

◎: 3kg/5mm以上、

○: 2kg/5mm以上で3kg/5mm未満、

△: 1kg/5mm以上で2kg/5mm未満、

×: 1kg/5mm未満。

【0132】

【表5】

	下地処理剤 No	試験方法(4)					
		加工性	加工部 耐食性	耐摩 り性	耐水 白化性	耐生性	接着性
実施例34	S1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例35	S2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例36	S3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例37	S4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例38	S5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	S6	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例40	S7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例41	S8	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例42	S9	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例43	S10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例44	S11	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例10	H1	◎	◎	△	◎	◎	×
比較例11	H2	△	△	△	◎	◎	△
比較例12	H3	◎	△	◎	◎	◎	△

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

FI

フィコード(参考)

C09D 5/08

C09D 5/08

185/00

185/00

201/00

201/00

C23C 22/36

C23C 22/36

28/00

28/00

C

(72) 発明者 磯崎 理

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(16) 』

特開 2 0 0 2 - 2 7 5 6 4 2

F ターム(参考) 4D075 AE03 AE27 CA04 CA09 CA13
CA33 CA38 DA06 DB02 DB05
DB07 DC01 DC10 DC11 DC18
DC42 EA06 EB07 EB13 EB19
EB20 EB22 EB32 ER33 ER38
EB39 EB51 EB56 EC01 EC08
EC15 EC54
4F100 AA04B AA05B AA21B AB01A
AH08B AK01B AK01C AK01D
AK03B AK21B AK25B AK33B
AK51B AK53B AL03B BA04
BA07 BA10A BA10D CC00C
CC00D GB07 GB32 GB48
JB02 JB07 JB09B JC00
JD03 JD04 JJ03 JK06 JL01
4J038 BA042 BA092 CB002 CB022
CG002 DA032 DB002 DF012
DG002 DH002 DW021 GA03
GA06 GA09 GA13 GA14 HA156
HA216 HA406 MA08 MA10
MA12 NA03 PA14 PB06 PC02
4K026 AA02 AA11 AA22 BA01 BA03
BA08 BB02 BB08 CA13 CA18
CA26 CA28 CA33 CA34 CA35
CA36 CA39 DA02
4K044 AA02 AB02 BA11 BA12 BB03
BB04 BC02 CA11 CA15 CA18
CA53